

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 7 月 25 日 (25.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/057369 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 101/00, 69/00, C08G 64/18 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野寺 明夫 (NODERA, Akio) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00139
- (22) 国際出願日: 2002 年 1 月 11 日 (11.01.2002) (74) 代理人: 片岡 誠 (KATAOKA, Makoto); 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸 2 4 番地 4 出光興産株式会社 知的財産センター Chiba (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): US.
- (30) 優先権データ: (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 特願2001-13410 2001 年 1 月 22 日 (22.01.2001) JP
特願2001-64778 2001 年 3 月 8 日 (08.03.2001) JP
特願2001-68332 2001 年 3 月 12 日 (12.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横網一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN AND RESIN COMPOSITIONS FOR LASER MARKING AND MOLDED ARTICLES OF THESE

(54) 発明の名称: レーザーマーキング用の樹脂および樹脂組成物ならびにそれらの成形品

(57) Abstract: (1) A resin composition comprising a noncrystalline resin and a crystalline resin; (2) a resin comprising an aromatic copolycarbonate having a structural polyorganosiloxane unit or a resin composition comprising (A) an aromatic copolycarbonate having a structural polyorganosiloxane unit and (B) an aromatic polycarbonate resin; and (3) a resin composition comprising (A) an aromatic polycarbonate resin, (B) a silicone compound having a reactive group, and/or (C) an organometallic salt. With the resin and resin compositions for laser marking, clear marking based on laser light irradiation is possible.

(57) 要約:

本発明は、(1) 非晶性樹脂及び結晶性樹脂からなる樹脂組成物、又は (2) ポリオルガノシロキサン構造単位を含有する芳香族ポリカーボネート共重合体からなる樹脂、もしくは (A) ポリオルガノシロキサン構造単位を含有する芳香族ポリカーボネート共重合体と (B) 芳香族ポリカーボネート樹脂からなる樹脂組成物、さらには (3) (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂、(B) 反応基含有シリコン化合物および/または (C) 有機金属塩からなる樹脂組成物であって、レーザー光線の照射によって鮮明なマーキングを行うことのできるレーザーマーキング用の樹脂および樹脂組成物ならびにそれらの成形品である。



WO 02/057369 A1

明 細 書

レーザーマーキング用の樹脂および樹脂組成物ならびにそれらの成形品

技術分野

本発明は、レーザーマーキング用の樹脂および樹脂組成物ならびにその成形品に関する。さらに詳しくは、レーザー光線の照射によって鮮明なマーキングを行うことのできるレーザーマーキング用の樹脂および樹脂組成物ならびにそれらの成形品に関する。

背景技術

熱可塑性樹脂製品へのマーキング方法として、従来は、インクジェット方式によるインクの吹き付け、スクリーン印刷、インク書き込み方式などのインクを用いた印刷が中心に行われてきた。ところが、近年、レーザー光線によるマーキング法が簡便かつ効率的に行えるため、注目を集めている。このレーザーマーキング法は、金属、セラミックス、高分子有機材料などの表面にレーザー光線を照射してマーク、バーコードあるいは画像などをマーキングする方法である。

このレーザーマーキング法として、(1) レーザー光線照射部の蝕刻による表面の状態変化〔粗面化、凹状化〕を利用してマーキングする方法がある。しかしながら、この方法においては、レーザー光線の照射・未照射の境界が鮮明でないという難点がある。さらに、この方法の改良法として、レーザー光線照射部を異種の樹脂からなる多層構造として、その表層の樹脂層だけを削り取る方法が提案されているが、この方法では、成形品の製造工程やレーザー光線の照射条件の制御などが煩雑であるという難点がある。

また、(2) レーザー光線照射部における顔料や染料などの脱色、変色、

変質を利用してマーキングする方法〔例えば、特開平3-10884号公報、特開平5-295274号公報〕が提案されている。しかしながら、この場合には、レーザー光線照射部に添加することのできる顔料や染料の種類に制約があるほか、これら顔料や染料は熱により脱色、着色されやすいので、変色域が広がって文字などの輪郭が不鮮明になるという難点がある。

さらに、(3) レーザー光線の照射による素材樹脂の発泡に伴う表面の状態変化〔凸状〕を利用してマーキングする方法〔特公平2-47314号公報〕が提案されている。しかしながら、この場合、使用する素材樹脂毎に最適なレーザー光線の照射条件を選定する必要があり、しかも、素材樹脂としては1種単独の樹脂を使用することは少なく、複数の樹脂成分からなる樹脂組成物の表面をマーキングする場合には、最適なレーザー光線の照射条件の設定に多大の労力と時間を要するという問題がある。

本発明は、レーザー光線の照射によって鮮明なマーキングを行うことができ、かつリサイクル性に優れたレーザーマーキング用の樹脂および樹脂組成物ならびにその成形品を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、以下に述べる第一発明～第三発明を完成させた。

即ち、第一発明については、非晶性樹脂と結晶性樹脂を特定の割合に混合した樹脂組成物が本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し、完成したものである。

第一発明の要旨は下記のとおりである。

1. 非晶性樹脂 (A) 60～99.9質量%及び結晶性樹脂 (B) 0.1～40質量%を配合してなるレーザーマーキング用樹脂組成物。
2. 非晶性樹脂 (A) 80～99.9質量%及び結晶性樹脂 (B) 0.1

～20質量%を配合してなる前記1記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

3. 樹脂組成物を成形して得られた成形品が透明性又は半透明性である前記1又は2に記載のレーザーマーキング樹脂組成物。

4. (A)成分が、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体樹脂、無水マレイン酸スチレン共重合体樹脂、ポリメタクリル酸メチルエステル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂及びポリフェニレンエーテル樹脂から選ばれる少なくとも一種である前記1～3のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

5. (B)成分が、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びシンジオタクチックポリスチレン樹脂から選ばれる少なくとも一種である前記1～4のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

6. (A)成分がポリカーボネート樹脂である前記1～5のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

7. 前記1～6のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物を成形してなる成形品。

8. 成形品が電気・電子機器部品又は自動車用部品である前記7記載の成形品。

また、第二発明については、ポリオルガノシロキサン構造単位を特定の割合で含有する芳香族ポリカーボネート共重合体からなるレーザーマーキング用樹脂、あるいはこの芳香族ポリカーボネート共重合体と芳香族ポリカーボネートからなるレーザーマーキング用樹脂組成物によれば、上記目的を達成し得ることを見出し、これら知見に基づいて第二発明を完成するに至った。

第二発明の要旨は下記のとおりである。

〔１〕 ポリオルガノシロキサン構造単位を０．１～１０質量％含有する芳香族ポリカーボネート共重合体からなるレーザーマーキング用樹脂。

〔２〕 芳香族ポリカーボネート共重合体が、ポリオルガノシロキサン構造単位を０．１～１０質量％含有し、かつ末端基として炭素数１０～３５のアルキル基で置換されたアルキルフェノキシ基を有する芳香族ポリカーボネート共重合体である、前記〔１〕に記載のレーザーマーキング用樹脂。

〔３〕 ポリオルガノシロキサン構造単位が、ポリジメチルシロキサン構造単位である前記〔１〕または〔２〕に記載のレーザーマーキング用樹脂。

〔４〕 （Ａ）ポリオルガノシロキサン構造単位を０．１～５０質量％含有する芳香族ポリカーボネート共重合体０．２～９９．９質量％と、（Ｂ）芳香族ポリカーボネート樹脂０．１～９９．８質量％を配合し、ポリオルガノシロキサン構造単位の含有割合を０．１～１０質量％としてなるレーザーマーキング用樹脂組成物。

〔５〕 （Ａ）成分の芳香族ポリカーボネート共重合体が、ポリオルガノシロキサン構造単位を０．１～５０質量％含有し、かつ末端基として炭素数１０～３５のアルキル基で置換されたアルキルフェノキシ基を有する芳香族ポリカーボネート共重合体である、前記〔４〕に記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

〔６〕 （Ｂ）成分の芳香族ポリカーボネート樹脂が、末端基として炭素数１０～３５のアルキル基で置換されたアルキルフェノキシ基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂である、前記〔４〕または〔５〕に記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

〔７〕 さらに、（Ｃ）成分としてポリテトラフルオロエチレンを、（Ａ）（Ｂ）両成分の合計１００質量部に対して０．０１～２質量部配合してなる前記〔４〕～〔６〕のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

〔８〕 前記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂

脂またはレーザーマーキング用樹脂組成物を成形してなる成形品。

〔9〕 成形品が、電気・電子機器部品、機械部品または自動車部品である前記〔8〕に記載の成形品。

また、第三発明については、芳香族ポリカーボネート樹脂に対して、反応基を含有するシリコン化合物および／または有機金属塩を特定の含有割合で配合してなるレーザーマーキング用樹脂組成物によれば、上記の目的を達成し得ることを見出し、これら知見に基づいて第三発明を完成するに至った。

第三発明の要旨は下記のとおりである。

〔1〕 (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂 90～99.95質量%に対し、(B) 反応基含有シリコン化合物および／または (C) 有機金属塩を、(B) 成分と (C) 成分の合計で 0.05～10質量%配合してなるレーザーマーキング用樹脂組成物。

〔2〕 (B) 成分の反応基含有シリコン化合物が、反応基を有し、かつフェニル基を有するシリコン化合物である、前記〔1〕に記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

〔3〕 (B) 成分の反応基含有シリコン化合物が、アルコキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基およびビニル基の群から選択される1種または2種以上の反応基を有するシリコン化合物である、前記〔1〕または〔2〕に記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

〔4〕 (C) 成分の有機金属塩が、有機アルカリ金属塩、有機アルカリ土類金属塩および酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の群から選択される1種または2種以上の有機金属塩である、前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

〔5〕 さらに、(D) ポリテトラフルオロエチレンを、(A) 成分、(B) 成分および (C) 成分の合計 100質量部に対して 0.05～2質量部添加してなる前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のレーザーマーキン

グ用樹脂組成物。

〔6〕 前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物を成形してなる成形品。

〔7〕 成形品が、電気・電子機器部品、機械部品または自動車部品である前記〔6〕に記載の成形品。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

I. 第一発明

この項においては、第一発明を単に、「本発明」と呼ぶことがある。

本発明に使用される（A）成分の非晶性樹脂は、特に限定されないが、好ましいものとして、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体樹脂、無水マレイン酸スチレン共重合体樹脂、ポリメタクリル酸メチルエステル樹脂、ポリエテルスルホン樹脂及びポリフェニレンエーテル樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂を挙げることができる。なかでも、最も好ましいものはポリカーボネート樹脂である。

上記のポリカーボネート樹脂としては、特に制限はなく種々のものが挙げられる。通常、2価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。すなわち、2価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法あるいは熔融法、すなわち、2価フェノールとホスゲンの反応、2価フェノールとジフェニルカーボネートなどとのエステル交換法により反応させて製造されたものを使用することができる。

2価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、特に2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン〔ビスフェノールA〕、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル

) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロアルカン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) オキシド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトンなど、あるいはこれらのハロゲン置換体などが挙げられる。

特に好ましい2価フェノールとしては、ビス (ヒドロキシフェニル) アルカン系、特にビスフェノールAを主原料としたものである。また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホーメートなどであり、具体的にはホスゲン、2価フェノールのジハロホーメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどである。この他、2価フェノールとしては、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール等が挙げられる。これらの2価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

なお、ポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよく、分岐剤としては、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、 α , α' , α'' -トリス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス (o-クレゾール) などがある。また、分子量の調節のためには、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノールなどが用いられる。

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂としては、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部を有する共重合体、あるいはこの共重合体を含むポリカーボネート樹脂であってもよい。また、テレフタル酸などの2官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステ

ル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステルポリカーボネート樹脂であってもよい。また、種々のポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。本発明において用いられる(A)成分のポリカーボネート樹脂は、機械的強度および成形性の点から、その粘度平均分子量は、10,000~100,000のものが好ましく、特に14,000~40,000のものが好適である。

次に、本発明に使用される(B)成分の結晶性樹脂は、特に限定されないが、透明性もしくは半透明性の成形品を得る場合、屈折率が1.55~1.61のものが好ましく、具体的には、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びシンジオタクチックポリスチレン樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂を挙げることができる。なかでも、最も好ましいものはポリエチレンテレフタレート樹脂、シンジオタクチックポリスチレン樹脂である。

上記のポリエチレンテレフタレート樹脂はテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体とエチレングリコール又はそのエステル形成性誘導体を主原料として縮合反応させて得られる重合体であり、テレフタル酸成分の一部やエチレングリコール成分の一部、通常30モル%以下を他のジカルボン酸、オキシカルボン酸やジオールで置き換えた共重合体であってもよい。このような共重合体に使用される第三成分として、例えば、イソフタル酸、アルキル置換テレフタル酸、アジピン酸、オキシ安息香酸、ポリメチレン- α , ω -ジオール類、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール等を挙げることができる。ポリエチレンテレフタレート樹脂の分子量は、 α -クロルフェノールを溶媒として25℃で測定した固有粘度で表して0.4~1.2のものが好ましい。

上記のシンジオタクチックポリスチレンとは、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体をいい、そのスチレン系重合体の主としてシンジオタクチック構造とは、立体化学構造が主としてシンジオタク

チック構造、即ち炭素－炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティは同位体炭素による核磁気共鳴法 (^{13}C －NMR法) により定量される。 ^{13}C －NMR法により測定されるタクティシティは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば、2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、ここでいう主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン重合体とは、通常はダイアッド (ラセミダイアッド) で75%以上、好ましくは85%以上、もしくはペンタッド (ラセミペンタッド) で30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティを有するポリスチレン、ポリ (アルキルスチレン)、ポリ (アリールスチレン)、ポリ (ハロゲン化スチレン)、ポリ (ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ (アルコキシスチレン)、ポリ (ビニル安息香酸エステル) 及びこれらの混合物、あるいはこれらの構造単位を含む共重合体を指称する。なお、ここでポリ (アルキルスチレン) としては、ポリ (メチルスチレン)、ポリ (エチルスチレン)、ポリ (イソプロピルスチレン)、ポリ (tert-ブチルスチレン) 等があり、ポリ (アリールスチレン) としては、ポリ (フェニルスチレン)、ポリ (ビニルナフタレン) 等があり、ポリ (ハロゲン化スチレン) としては、ポリ (クロロスチレン)、ポリ (ブロモスチレン)、ポリ (フルオロスチレン) 等がある。また、ポリ (ハロゲン化アルキルスチレン) としては、ポリ (クロロメチルスチレン) 等があり、また、ポリ (アルコキシスチレン) としては、ポリ (メトキシスチレン)、ポリ (エトキシスチレン) 等がある。

これらのうち好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ (p-メチルスチレン)、ポリ (m-メチルスチレン)、ポリ (p-tert-ブチルスチレン)、ポリ (p-クロロスチレン)、ポリ (m-クロロスチレン)、ポリ (p-フルオロスチレン) 及びこれらの構造単位を含

む共重合体を挙げることができる。

また、上記のスチレン系重合体の分子量については、特に制限はないが、重量平均分子量が10,000以上のものが好ましく、とりわけ50,000以上のものが好ましい。さらに、分子量分布についても、特に制限はなく、様々のものを充当できる。

このようなシンジオタクチックを有するスチレン系重合体は、例えば、不活性炭化水素溶媒中又は溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体（上記スチレン系重合体に対応する単量体）を重合することにより製造することができる（特開昭62-187708号公報）。また、ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン）については、特開平1-46912号公報などの方法により製造することができる。

ここで、（A）成分と（B）成分の配合割合については、（A）成分60～99.9質量%に対して、（B）成分0.1～40質量%である。この範囲を逸脱すると、レーザーを照射してもマーキング鮮明な白色マーキングを呈することができない。好ましくは、（A）成分80～99.9質量%に対して、（B）成分0.1～20質量%である。

本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物を成形して得られた成形品は、透明、不透明のどちらでも差し支えないが、発明の効果の点で、JIS K 7105に準拠した方法で測定したヘーズ（曇価）が60%以下の透明又は半透明のものが好ましい。

本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物には、可塑剤、安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤などを、本発明の目的を損なわない範囲で含有させることができる。

そして、このレーザーマーキング用樹脂組成物を製造する場合には、芳香族ポリカーボネート樹脂の混合や熔融混練に用いられている機器、例えば、バンバリーミキサー、ロール、単軸押出機あるいは多軸押出機などに

より、各成分の混合や溶融混練をする方法を採用することができる。また、このレーザーマーキング用の樹脂や樹脂組成物を用いて各種成形品を成形するにあたっては、公知の芳香族ポリカーボネート樹脂の射出成形法、押出成形法、ブロー成形法などと同様に成形することができる。

このようにして得られた成形品にマーキングする際に使用するレーザーマーキング装置としては、エキシマレーザーや、窒素レーザー、Nd:YAGレーザー、クリスタルレーザー、炭酸ガスレーザーなどのレーザー光線を用いたマーキング用の機器を用いることができる。

本発明の樹脂組成物を成形して得られた成形品がレーザー光により鮮明にマーキングされる理由は定かではないが、非晶性樹脂中に結晶性樹脂が少なくとも一部非晶の状態で存在しているように成形されていると、非晶性樹脂と結晶性樹脂は屈折率が近いので透明性を保持することができ、そこにレーザーが照射されると、非晶であった結晶性樹脂が結晶化し、非晶性樹脂と結晶性樹脂の屈折率の差が大きくなり、その部分は白色にマーキングされると考えられる。

本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物を成形して得られた成形品は、電気・電子機器部品又は自動車用部品に好ましく利用される。

本発明について実施例および比較例を示してより具体的に説明するが、本発明はこれらに、何ら制限されるものではない。

[実施例 I-1 ~ I-5 および比較例 I-1 ~ I-4]

第 I-1 表に示す割合で (A) 成分と (B) 成分を配合 [(A)、(B) 成分は質量%で示す。] し、押出機 (機種名: TEM-35、東芝機械社製) に供給し、260~280 で溶融混練し、ペレット化した。なお、すべての実施例および比較例において、酸化防止剤としてイルガノックス 1076 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0.2 質量部 [(A) 成分と (B) 成分の合計量 100 質量部に対して] およびイルガフオス 168 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0.1 質量部 [(A) 成

分と (B) 成分の合計量 100 質量部に対して] をそれぞれ配合した。得られたペレットを、120℃で4時間乾燥した後、成形機 (機種名: 100-E N、東芝機械社製) で成形温度 250~280℃、金型温度 40℃で射出成形して試験片 (厚さ 2 mm、15 cm 正方形) を得た。得られた試験片を用いて、下記の条件でレーザーマーキングして評価し、その結果を第 I-1 表に示す。尚、表中、「実施例 I-1」については、便宜上、「実施例 1」と表わしてある。その他の各実施例及び比較例についても同様である。

なお、用いた成形原料および評価方法を次に示す。

〔マーキング条件〕

装置: C L M-03 (TDK社製、炭酸ガスレーザー)

波長: 10.6 μ m

スキャンスピード: 200 mm/sec

出力: 1~8 W (ステップ; 0.2 W)

〔成形原料〕

(A) 成分

P C: タフロン F N 1900 A (出光石油化学社製)、ビスフェノール A ポリカーボネート樹脂、M F R = 19 g/10 分 (300℃、1.2 Kg 荷重)、粘度平均分子量 = 19,000、屈折率 = 1.585

G P P S: アモルファスポリスチレン (出光石油化学社製)、屈折率 = 1.592

(B) 成分

S P S: シンジオタクチックポリスチレン、ザレックス 141 A C (出光石油化学社製)、屈折率 1.592

P E T: ポリエチレンテレフタレート、M A 523 (三菱レイヨン社製)、屈折率 = 1.574

〔評価方法〕

(1) ヘーズ

J I S K 7105に準拠、単位：％

(2) マーキングの目立ち易さ

前記の条件で各出力にて「出光石油化学2000」と印字した。識別可能なマーキングができる最小の出力を測定し、その出力において蛍光灯及びグレーの下地の下、視認性を目視で確認した。なお、目視判定は3人が判定を行い、その平均値を採った。その結果を、◎、○、△、×で表した。

◎：ベース色とマーキング文字色のコントラストが非常に良好

○：ベース色とマーキング文字色のコントラストが良好

△：ベース色とマーキング文字色のコントラストがやや良好

×：ベース色とマーキング文字色のコントラストが不良

第 I-1 表 (1)

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
組 成	(A)	P C (質量%)	9 5	9 0	8 0	9 0	8 0
		G P P S (質量%)					
	(B)	S P S (質量%)	5	1 0	2 0		
		P E T (質量%)				1 0	2 0
サンプル板の色			無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
サンプル板のヘーズ (%)			2	3	5	3	5
マーキングの色			白色	白色	白色	白色	白色
識別可能なマーキングができるレーザー 最小出力 (W) (下地：蛍光灯)			1. 6	1. 5	1. 4	1. 2	0. 8
マーキングの目立ち易さ			△	△	○	○	◎
識別可能なマーキングができるレーザー 最小出力 (W) (下地：グレー色)			3. 2	2. 8	2. 4	2. 6	2. 0
マーキングの目立ち易さ			△	△	○	○	◎

第 I-1 表 (2)

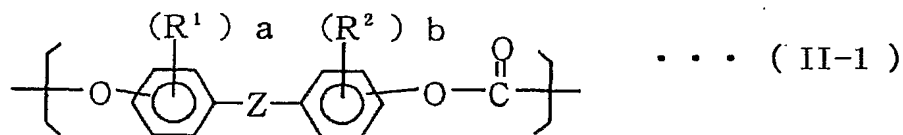
			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
組 成	(A)	P C (質量%)	1 0 0		5 0	8 0
		G P P S (質量%)				2 0
	(B)	S P S (質量%)			5 0	
		P E T (質量%)		1 0 0		
サンプル板の色			無色透明	白色	乳白色	無色透明
サンプル板のヘーズ (%)			2	9 0	9 0	5
マーキングの色			無色	無色	無色	無色
識別可能なマーキングができるレーザー 最小出力 (W) (下地：蛍光灯)			1. 8 <	1. 8 <	1. 8 <	1. 8 <
マーキングの目立ち易さ			×	×	×	×
識別可能なマーキングができるレーザー 最小出力 (W) (下地：グレー色)			3. 6 <	3. 6 <	3. 6 <	3. 6 <
マーキングの目立ち易さ			×	×	×	×

II. 第二発明

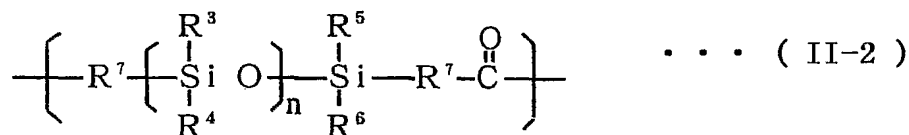
この項においては、第二発明を単に「本発明」と呼ぶことがある。

本発明は、ポリオルガノシロキサン構造単位を 0. 1 ~ 1 0 質量% 含有する芳香族ポリカーボネート共重合体からなるレーザーマーキング用樹脂である。このポリオルガノシロキサン構造単位を含有する芳香族ポリカーボネート共重合体としては、種々の構造を有する共重合体が知られている。例えば、特開昭 5 0 - 2 9 6 9 5 号公報や特開平 3 - 2 9 2 3 5 9 号公報、特開平 4 - 2 0 2 4 6 5 号公報、特開平 8 - 8 1 6 2 0 号公報、特開平 8 - 3 0 2 1 7 8 号公報、特開平 1 0 - 7 8 9 7 号公報などに記載のものがあ

る。そして、この芳香族ポリカーボネート共重合体の化学構造については、下記的一般式 (II-1) で表される芳香族ポリカーボネート構造単位と、一般式 (II-2) で表されるポリオルガノシロキサン構造単位を有するものである。



〔式中、 R^1 および R^2 は、各々独立に炭素数 1 ～ 6 のアルキル基またはフェニル基を示し、 Z は単結合、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、炭素数 2 ～ 20 のアルキリデン基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキリデン基、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{CO}-$ 結合を示す。また、 a および b は、0 ～ 4 の整数である。〕



〔式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、各々独立に炭素数 1 ～ 6 のアルキル基またはフェニル基を示し、 R^7 は、脂肪族もしくは芳香族を含む有機残基を示す。また、 n は、1 ～ 500 の整数である。〕

ここで、上記一般式 (II-1) および (II-2) において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ が表わす炭素数 1 ～ 6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基などが挙げられるが、これらの中でも好ましいのはメチル基である。また、一般式 (II-1) において Z が表わす炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などが挙げられ、

炭素数 2 ～ 20 のアルキリデン基としては、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、ペンチリデン基などが挙げられる。そして、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基やシクロヘキシレン基などが挙げられ、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキリデン基としては、シクロペンチリデン基やシクロヘキシリデン基などが挙げられる。さらに、一般式 (II-2) において R^7 が表わす有機残基としては、*o*-アリルフェノール残基、*p*-ヒドロキシスチレン残基またはオイゲノール残基が挙げられ、*n* としては 5 ～ 100 であるものがより好ましい。

本発明における芳香族ポリカーボネート共重合体からなるレーザーマーキング用樹脂は、上記の一般式 (II-1) で表される芳香族ポリカーボネート構造単位と、一般式 (II-2) で表されるポリオルガノシロキサン構造単位からなるとともに、このポリオルガノシロキサン構造単位の含有割合が 0.1 ～ 10 質量%である芳香族ポリカーボネート共重合体をレーザーマーキング用樹脂として使用する。このレーザーマーキング用樹脂として、芳香族ポリカーボネート共重合体におけるポリオルガノシロキサン構造単位の含有割合をこのような範囲のものを使用するのは、ポリオルガノシロキサン構造単位の含有割合が 0.1 質量%未満の芳香族ポリカーボネート共重合体ではレーザー光線によるマーキング特性が不十分であり、また、ポリオルガノシロキサン構造単位の含有割合が 10 質量%を超える芳香族ポリカーボネート共重合体では耐熱性や難燃性の低下を招くようになって、成形素材としての性能が不十分となるからである。

そして、この芳香族ポリカーボネート共重合体に含有されるポリオルガノシロキサン構造単位には、例えばポリジメチルシロキサン構造単位や、ポリメチルフェニルシロキサン構造単位、ポリジフェニルシロキサン構造単位などからなるものがあるが、本発明のレーザーマーキング用樹脂としてはポリジメチルシロキサン構造単位を有するものが好適に用いられる。

さらに、このポリオルガノシロキサン構造単位のより好ましい含有割合は、0.3～3質量%である。

また、本発明のレーザーマーキング用樹脂に用いる芳香族ポリカーボネート共重合体として、ポリオルガノシロキサン構造単位を0.1～10質量%含有し、かつ末端基として炭素数10～35のアルキル基で置換されたアルキルフェノキシ基を有する芳香族ポリカーボネート共重合体が好適なものである。一般に、芳香族ポリカーボネート樹脂においては、その重合体の末端基にp-tert-ブチルフェノキシ基を有するものが用いられている。このような末端基を有する芳香族ポリカーボネート共重合体は、その成形加工に際して熔融樹脂の流動性が低く、特に射出成形時に成形不良を招きやすい。この重合体の末端基として、炭素数10～35のアルキル基で置換されたアルキルフェノキシ基を有する芳香族ポリカーボネート共重合体によると、その熔融樹脂の流動性に優れ、成形加工性が良好になることから成形品の生産性が向上する。この炭素数10～35のアルキル基としては、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ヘンエイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基、ヘントリアコンチル基、ドトリアコンチル基、トリトリアコンチル基、テトラトリアコンチル基、ペンタトリアコンチル基が挙げられる。

さらに、本発明のレーザーマーキング用樹脂に用いる芳香族ポリカーボネート共重合体は、その粘度平均分子量が10,000～40,000、好ましくは12,000～30,000であるものが用いられる。それは、この芳香族ポリカーボネート共重合体の粘度平均分子量が10,000未満であると、その成形品の機械的特性や耐熱性が不十分になることがあり、また、この粘度平均分子量が40,000を超えるものでは、熔融流動性

の低下による成形不良を招くおそれがあるからである。

つぎに、この芳香族ポリカーボネート共重合体を製造する方法については、例えば、この共重合体の芳香族ポリカーボネート部を構成するための芳香族ポリカーボネートオリゴマーと、ポリオルガノシロキサン部を構成するための分子末端に *o*-アリルフェノール基、*p*-ヒドロキシスチレン基、オイゲノール残基などの反応性基を有するポリオルガノシロキサンとを、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルムなどの溶媒に溶解させ、二価フェノールの苛性アルカリ水溶液を加え、触媒として、トリエチルアミンなどの第三級アミンや、トリメチルベンジルアンモニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩を用い、さらに、末端停止剤としてフェノール類の存在下に、界面重縮合反応することにより製造することができる。

そして、芳香族ポリカーボネートオリゴマーを製造するには、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中で、二価フェノールと、ホスゲンまたは炭酸エステル化合物などのカーボネート前駆体とを反応させる方法を採用することができる。また、二価フェノールとジフェニルカーボネートなどのカーボネート前駆体とのエステル交換反応によって製造する方法を採用してもよい。

ここで用いる二価フェノールとしては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル; 1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン類; 1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン類; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド; ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)

ル) スルホキシド; ビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル; 4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどを挙げることができる。これらの中でも、特に2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールA) が好ましい。これらの二価フェノールは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネート類や、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート類が挙げられる。

また、この芳香族ポリカーボネートオリゴマーは、その分子鎖が直鎖構造であってもよいし、分岐構造を有するものであってもよい。分岐構造を有する芳香族ポリカーボネートオリゴマーを製造する場合には、分岐剤として、例えば、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、 α , α' , α'' -トリス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1- [α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル) エチル] -4- [α' , α' -ビス (4''-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス (o-クレゾール) などの多官能性芳香族化合物を使用することができる。

そして、末端停止剤としては、例えば、フェノール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、p-ノニルフェノール、p-tert-アミルフェノール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、ペンタブロモフェノールなどを用いることができるが、これらの中でもハロゲン原子を含有しないフェノール類が環境への影響が少ないことから望ましい。

また、本発明のレーザーマーキング用樹脂として、ポリオルガノシロキサン構造単位を所定の割合で含有し、かつ末端基として炭素数10~35のアルキル基で置換されたアルキルフェノキシ基を有する芳香族ポリカーボネート共重合体を製造する場合には、この末端停止剤として、たとえば、

ドコシルフェノール、テトラコシルフェノール、ヘキサコシルフェノール、オクタコシルフェノール、トリアコンチルフェノール、ドトリアコンチルフェノール、テトラトリアコンチルフェノールなどを使用すればよい。

つぎに、本発明におけるレーザーマーキング用樹脂組成物については、
(A) 成分のポリオルガノシロキサン構造単位を0.1～50質量%含有する芳香族ポリカーボネート共重合体0.2～99.9質量%と、(B) 成分の芳香族ポリカーボネート樹脂0.1～99.8質量%を配合し、ポリオルガノシロキサン構造単位の含有割合を0.1～10質量%としてなる樹脂組成物が用いられる。このレーザーマーキング用樹脂組成物を調製するにあたっては、(A) 成分として、ポリオルガノシロキサン構造単位の含有割合の高い芳香族ポリカーボネート共重合体を用いる場合には、その配合比率を低くし、ポリオルガノシロキサン構造単位の含有割合の低い芳香族ポリカーボネート共重合体を用いる場合には、その配合比率を高くして、得られる樹脂組成物中のポリオルガノシロキサン構造単位の含有割合が0.1～10質量%の範囲内となるようにすればよい。

さらに、この(A) 成分としては、ポリオルガノシロキサン構造単位を0.1～50質量%含有し、かつ末端基として炭素数10～35のアルキル基で置換されたアルキルフェノキシ基を有する芳香族ポリカーボネート共重合体を用いてもよい。そして、このような長鎖アルキルフェノキシ基を末端基として有する芳香族ポリカーボネート共重合体と、長鎖アルキルフェノキシ基を末端基として持たない芳香族ポリカーボネート共重合体との任意の混合割合での混合物を、この(A) 成分として用いてもよい。

つぎに、(B) 成分の芳香族ポリカーボネート樹脂としては、一般の成形材料に使用されている芳香族ポリカーボネート樹脂を用いることができる。すなわち、前記一般式(1)で表される芳香族ポリカーボネート構造単位を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を用いることができる。また、分子鎖末端に、炭素数10～35のアルキル基で置換されたアルキルフェ

ノキシ基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を、(B)成分として用いてもよい。さらに、このような長鎖アルキルフェノキシ基を末端基として有する芳香族ポリカーボネート樹脂と、長鎖アルキルフェノキシ基からなる末端基を持たない芳香族ポリカーボネート樹脂との任意の混合割合での混合物を、この(B)成分として用いてもよい。そして、これら(B)成分の芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、10,000~40,000、好ましくは12,000~30,000であるものを好適に用いることができる。

つぎに、本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物として、上記(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して、0.01~2質量部のポリテトラフルオロエチレンを(C)成分として配合したものを用いることができる。この(C)成分の配合割合が0.01質量部未満であると、得られる樹脂組成物の溶融滴下防止効果が不十分となる。また、この(C)成分の配合割合は、2質量部以内であっても十分な溶融滴下防止効果が得られ、2質量部を超える分量を配合すると、得られる樹脂組成物の耐衝撃性の低下を招くようになる。この(C)成分のより好ましい配合割合は、0.1~1質量部である。

そして、ここで用いる(C)成分のポリテトラフルオロエチレンとしては、その平均分子量500,000以上、好ましくは500,000~1,000,000、より好ましくは1,000,000~10,000,000のものである。さらに、この(C)成分としては、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンが溶融滴下防止効果に優れ、高い難燃性を付与することができることから好ましい。このようなフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、例えば、テトラフルオロエチレンを、水性溶媒中、ナトリウム、カリウムあるいはアンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下に、圧力7~700kPa、温度0~200℃好ましくは20~100℃において重合させて得られたものが好適に

用いられる。また、市販品としては、三井・デュポンフロロケミカル社製のテフロン6-Jや、ダイキン工業社製のポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンMPAおよびポリフロンFA-100、モンテフルオス社製のアルゴフロンF5などを用いることができる。

本発明のレーザーマーキング用の樹脂や樹脂組成物には、さらに、必要に応じて、酸化防止剤、可塑剤、安定剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤などを添加することができる。これら添加剤には、一般に用いられている芳香族ポリカーボネート樹脂用の添加剤を通常の添加割合において使用すればよい。

このレーザーマーキング用樹脂組成物を製造する方法としては、第一発明のところで述べた方法を採用することができる。また、このレーザーマーキング用の樹脂や樹脂組成物を用いて各種成形品を成形するにあたっては、公知の芳香族ポリカーボネート樹脂の射出成形法、押出成形法、ブロー成形法などと同様に成形することができる。

このようにして得られた成形品にマーキングする際に使用するレーザーマーキング装置としては、第一発明のところで述べた装置を採用することができる。

本発明のレーザーマーキング用樹脂や樹脂組成物は、カーボンブラックなどの色材を使用しないことから、透明材料あるいは半透明材料からなる成形品に、白色の鮮明なマーキングを施すことができる。したがって、この成形品としては、特に透明あるいは半透明な材料からなるオフィス・オートメーション機器のハウジングや光ディスクなど各種の電気・電子機器部品や機械部品、自動車部品などに好適に用いられる。

そして、本発明のレーザーマーキング用樹脂や樹脂組成物を成形してなる成形品は、このように色材を使用しない透明あるいは半透明な材料からなるので、使用済後のリサイクルに際して、不純物の混入が少ない。したがって、再生品の物理的性質や外観が良好であり、リサイクル性に優れた

ものである。また、この透明あるいは半透明な材料には、白色以外の好みの色材を用いて着色して使用することもできる。

つぎに、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

〔実施例 II-1〕

(1) ポリカーボネートオリゴマーの製造

水酸化ナトリウムの濃度5質量%の水溶液400リットルに、原料の2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン60kgを溶解させた。

ついで、内径10mm、管長10mであり、かつ二重管構造を有し、そのジャケット部には通水により温度調節できる管型反応器を用いて、この反応器に、原料溶液を138リットル/時間、溶媒の塩化メチレンを69リットル/時間の流量において、オリフィス板を通して供給した。ひきつづき、この反応器に、ホスゲンを10.7kg/時間の流量で、原料溶液の流れと並流させて吹き込み、反応器の温度を25℃に保持して、3時間連続的に反応させた。この反応期間中は、排出液のpHが10~11となるように調整した。

反応終了後、得られた反応液を静置して、水相を分離除去し、塩化メチレン相220リットルを得た。この塩化メチレン相に溶解されているポリカーボネートオリゴマーは、その重合度が2~4であり、クロロホーマート基の濃度は、0.7規定であった。また、この塩化メチレン相中のポリカーボネートオリゴマーの濃度は、317g/リットルであった。

(2) 反応性ポリジメチルシロキサン

原料のオクタメチルシクロテトラシロキサン1,483gと、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン96gを、濃度86質量%の硫酸35gと混合して、室温において17時間攪拌した。その後、オイル相を分離して、これに炭酸水素ナトリウム25gを加えて1時間攪拌した。ついで、濾過により炭酸水素ナトリウムを除去した後、150℃、400Paにお

いて減圧蒸留し、低沸点化合物を除去してオイルを得た。

つぎに、このオイル294 gに、2-アリルフェノール60 gと塩化白金アルコール錯体0.0014 gとの混合物を添加し、90～115℃の温度範囲に保ちながら3時間攪拌して反応させた。反応終了後、得られた生成物を塩化メチレンにより抽出し、さらに、80質量%の水性メタノールにより3回洗浄して過剰の2-アリルフェノールを除去した。この生成物は、さらに無水硫酸ナトリウムにより乾燥し、減圧下に115℃において溶剤を留去した。このようにして得られた反応性ポリジメチルシロキサンは、¹H-NMRによる測定の結果、そのジメチルシラノオキシ構造単位の繰返し数が30であった。

(3) 芳香族ポリカーボネート共重合体の製造

上記(1)で得られたポリカーボネートオリゴマーの塩化メチレン溶液10リットルと、上記(2)で得られた反応性ポリジメチルシロキサン182 gを塩化メチレン2リットルに溶解させた溶液を混合した。この混合液に、水酸化ナトリウム26 gを水1リットルに溶解させた溶液と、塩化メチレン8リットル、およびp-tert-ブチルフェノール96 gを加え、室温において、500 rpmで攪拌しながら2時間反応させた。

反応終了後、反応生成物に塩化メチレン5リットルを加えて溶解させ、これを水5リットルで洗浄した。ついで、これを濃度0.03規定の水酸化ナトリウム水溶液5リットルで洗浄し、濃度0.2規定の塩酸水溶液5リットルで洗浄した後、さらに水5リットルで2回洗浄した。そして、この反応生成物の塩化メチレン溶液より、減圧下に塩化メチレンを留去して、フレーク状の芳香族ポリカーボネート共重合体を得た。この共重合体のフレークは、さらに120℃において24時間にわたり真空乾燥した。

このようにして得られた芳香族ポリカーボネート共重合体は、その粘度平均分子量が17,000であり、ポリジメチルシロキサン構造単位の含有割合が4.0質量%であった。なお、この粘度平均分子量は、ウベロー

デ型粘度計を用い、この共重合体の塩化メチレン溶液の20℃における粘度を測定し、極限粘度 $[\eta]$ を求めた後、粘度平均分子量に換算して求めた。また、ポリジメチルシロキサン構造単位の含有割合は、 $^1\text{H-NMR}$ による測定結果より、この共重合体鎖の2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン残基のイソプロピル基に由来する1.7ppmの吸収ピークと、ジメチルシロキサン構造単位中のメチル基に由来する0.2ppmの吸収ピークとの強度比に基づいて算出した。

(4) 成形品へのレーザーマーキングとその評価

上記(3)で得られた芳香族ポリカーボネート共重合体に、この共重合体100質量部あたり0.3質量部の酸化防止剤〔チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製：イルガノックス1076(0.2質量部)およびイルガフォス168(0.1質量部)〕を添加した後、押出機〔東芝機械社製：TEM-35〕に供給し、260～280℃で熔融混練し、ペレット化した。このペレットを、120℃で4時間乾燥した後、射出成形機〔東芝機械社製：100-EN〕に供給して、成形温度250～280℃、金型温度80℃の条件下に、厚さ2mm、一辺の長さが15cmの正方形の板状の試験片に成形した。この試験片は、無色透明であり、JIS K 7105に準拠して測定したヘーズは2%であった。

つぎに、この試験片に、炭酸ガスレーザーマーキング装置〔TDK社製：CLM-03〕を用いて、「出光石油化学2001」のマーキングを施した。この場合の炭酸ガスレーザーマーキング装置の操作条件は、レーザー光の波長：10.6 μm 、スキャンスピード：200mm/sec、出力：1～8W(ステップ；0.2W)とした。この結果、白色のマーキングが得られた。

そして、このマーキングについての評価は、(a)下地に蛍光灯を置いた場合の識別可能なマーキングができる最小のレーザー出力[w]、および(b)下地にグレーの紙を置いた場合の識別可能なマーキングができる

最小のレーザー出力〔w〕を測定してマーキングの視認性を評価した。さらに、このマーキングの目立ち易さを、3人の判定者により目視判定し、その平均値から、◎＝ベース色とマーキング文字色のコントラストが非常に良好；○＝ベース色とマーキング文字色のコントラストが良好；△：ベース色とマーキング文字色のコントラストがやや良好；×＝ベース色とマーキング文字色のコントラストが不良に4段階の評価をした。

（５）芳香族ポリカーボネート共重合体の物性の評価

上記（３）で得られた芳香族ポリカーボネート共重合体について、レーザーマーキング特性の他、この共重合体の流動性と難燃性について評価した。

この共重合体の流動性については、J I S K 7201に準拠して、温度280℃、荷重1568Nの条件下での流れ値を測定した。また、難燃性については、アンダーライターラボラトリー・サブジェクト94に従がい、厚み1.5mmの試験片についての垂直燃焼試験を行った。

上記の各種評価の結果を第II-1表に示す。尚、表中、「実施例II-1」については、便宜上、「実施例1」と表わしてある。その他の各実施例及び比較例についても同様である。

〔実施例II-2〕

（１）芳香族ポリカーボネート共重合体の製造

実施例II-1の（１）と同様にして得られたポリカーボネートオリゴマーの塩化メチレン溶液10リットルと、実施例II-1の（２）で得られた反応性ポリジメチルシロキサン182gを塩化メチレン2リットルに溶解させた溶液を混合した。この混合液に、水酸化ナトリウム26gを水1リットルに溶解させた溶液と、塩化メチレン8リットル、および末端停止剤としてp-ドデシルフェノール（分岐状のドデシル基も含まれている）168gを加え、室温において、500rpmで攪拌しながら2時間反応させた。

反応生成物は、実施例 II-1 の (3) と同様に精製して、分子鎖の末端に p-ドデシルフェノキシ基を有する芳香族ポリカーボネート共重合体を得た。この共重合体の粘度平均分子量が 17,000 であり、ポリジメチルシロキサン構造単位の含有割合が 4.0 質量%であった。

(2) 成形品へのレーザーマーキングとその評価

上記 (1) で得られた芳香族ポリカーボネート共重合体を用いた他は、実施例 1 の (4) と同様にして、試験片を成形し、その試験片にレーザーマーキングを施し、その評価をした。

(3) 芳香族ポリカーボネート共重合体の物性の評価

上記 (1) で得られた芳香族ポリカーボネート共重合体について、レーザーマーキング特性の他、この共重合体の流動性と難燃性について評価した。これら結果を第 II-1 表に示す。

[実施例 II-3]

(1) 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の製造

原料の (A) 成分として、実施例 II-1 の (3) で得られた芳香族ポリカーボネート共重合体 30 質量部と、(B) 成分として、粘度平均分子量が 17,000 であり、かつメルトフローレート (温度 300℃; 荷重 11.77N) が 19 g/10 分である芳香族ポリカーボネート樹脂 [出光石油化学社製: タフロン A1900] 70 質量部、および (C) 成分として、ポリテトラフルオロエチレン [旭硝子社製: CD076] 0.3 質量部を用いた。

そして、これら各成分および実施例 II-1 の (3) で用いたものと同一の酸化防止剤を混合して、ベント式二軸押出成形機 [東芝機械社製: TEM-35] に供給し、280℃で熔融混練して芳香族ポリカーボネート樹脂組成物のストランドとして押出し、冷却後に切断してペレットを得た。

(2) 成形品へのレーザーマーキングとその評価

上記 (1) で得られた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を用いた他は、

実施例 II-1 の (4) と同様にして、試験片を成形し、その試験片にレーザーマーキングを施し、その評価をした。

(3) 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の物性の評価

上記 (1) で得られた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物について、レーザーマーキング特性の他、この樹脂組成物の流動性と難燃性について評価した。これら結果を第 II-1 表に示す。

[実施例 II-4]

(1) 芳香族ポリカーボネート樹脂の製造

内容積 50 リットルの攪拌機付き反応器に、実施例 II-1 の (1) と同様にして得られたポリカーボネートオリゴマーの塩化メチレン溶液 10 リットルを入れ、ついで、末端停止剤として p-ードデシルフェノール (分岐状のドデシル基も含まれている) 162 g を加えて溶解させた。つぎに、この反応器に、水酸化ナトリウム 53 g を水 1 リットルに溶解させた溶液と、触媒のトリエチルアミン 5.8 ミリリットルを加えた後、300 rpm での攪拌下に 1 時間反応させた。

そして、この反応生成物の入った反応器に、水酸化ナトリウム 412 g を水 5.5 リットルに溶解させた溶液に 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 720 g を溶解させた溶液、および溶媒の塩化メチレン 8 リットルを加えて、500 rpm での攪拌下に、1 時間反応させた。

反応終了後、反応器に塩化メチレン 7 リットルおよび水 5 リットルを加えて、500 rpm において 10 分間攪拌し、攪拌停止後に静置して、有機相と水相を分離した。

つぎに、この有機相を、濃度 0.03 規定の水酸化ナトリウム水溶液 5 リットルで洗浄し、ついで、濃度 0.2 規定の塩酸水溶液 5 リットルで洗浄した。さらに、水 5 リットルで 2 回洗浄し、減圧下に塩化メチレンを留去して、フレーク状の芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。このようにして得られた分子鎖末端に p-ードデシルフェノキシ基を有する芳香族ポリカ

ーボネート樹脂は、その粘度平均分子量が 17,500 であった。

(2) 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の製造

(B) 成分として、上記 (1) で得られた芳香族ポリカーボネート樹脂を用いた他は、実施例 II-3 の (1) と同様にして、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を調製した。

(3) 成形品へのレーザーマーキングとその評価

上記 (2) で得られた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を用いた他は、実施例 II-3 の (2) と同様にして試験片を成形し、その試験片にレーザーマーキングを施し、その評価をした。

(4) 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の物性の評価

上記 (2) で得られた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物について、レーザーマーキング特性の他、この樹脂組成物の流動性と難燃性について評価した。これら結果を第 II-1 表に示す。

[実施例 II-5]

(1) 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の製造

(A) 成分として、実施例 II-2 の (1) で得られた芳香族ポリカーボネート共重合体を用い、(B) 成分として、実施例 II-4 の (1) で得られた芳香族ポリカーボネート樹脂を用いて、これらを熔融混練することにより、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を製造した。

(2) 成形品へのレーザーマーキングとその評価

上記 (1) で得られた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を用いた他は、実施例 II-3 の (2) と同様にして試験片を成形し、その試験片にレーザーマーキングを施し、その評価をした。

(3) 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の物性の評価

上記 (1) で得られた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物について、レーザーマーキング特性の他、この樹脂組成物の流動性と難燃性について評価した。これら結果を第 II-1 表に示す。

〔比較例 II-1〕

芳香族ポリカーボネート樹脂として、実施例 II-3 の (B) 成分として用いた芳香族ポリカーボネート樹脂を用いた他は、実施例 II-1 と同様にした。その結果を第 II-1 表に示す。

〔比較例 II-2〕

芳香族ポリカーボネート樹脂として、実施例 II-4 の (1) で製造した芳香族ポリカーボネート樹脂を用いた他は、実施例 II-1 と同様にした。その結果を第 II-1 表に示す。

〔比較例 II-3〕

実施例 II-3 の (B) 成分と同一の芳香族ポリカーボネート樹脂と、実施例 II-3 と同一の (C) 成分を用いて芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を製造した他は、実施例 II-3 と同様にした。その結果を第 II-1 表に示す。

〔比較例 II-4〕

実施例 II-3 の (B) 成分と同一の芳香族ポリカーボネート樹脂と、その (C) 成分に代え、ジメチルシリコーン〔東レダウシリコーン社製；SH200〕を用いて芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を製造した他は、実施例 II-3 と同様にした。その結果を第 II-1 表に示す。

第 II-1 表 (1)

実施例			実施例 1	実施例 2	実施例 3
組成 質量%	(A)	芳香族ポリカーボネート 共重合体	1 0 0	—	3 0
		同上の末端変性物	—	1 0 0	—
	(B)	芳香族ポリカーボネート 樹脂	—	—	7 0
		同上の末端変性物	—	—	—
	(C)	ポリテトラフルオロ エチレン (質量部)	—	—	0 . 3
		ジメチルシリコーン	—	—	—
マーキング 特性	サンプル板の色		無色透明	無色透明	乳白色
	サンプル板のヘーズ (%)		2	2	6 0
	マーキングの色		白色	白色	白色
	マーキングの目立ち易さ		◎	◎	○
	識別可能なマーキングができる レーザー最小出力 (W) [蛍光灯]		1 . 0	0 . 8	1 . 2
	識別可能なマーキングができる レーザー最小出力 (W) [グレー紙]		2 . 2	2 . 0	2 . 6
他物性	難燃性 [UL 94 / 1 . 5 mm]		V - 2	V - 2	V - 0
	流れ値 [280 °C / 1568 N]		1 6	2 2	1 2

第 II-1 表 (2)

実施例			実施例 4	実施例 5
組成 質量%	(A)	芳香族ポリカーボネート 共重合体	3 0	—
		同上の末端変性物	—	1 0 0
	(B)	芳香族ポリカーボネート樹脂	—	—
		同上の末端変性物	7 0	7 0
	(C)	ポリテトラフルオロエチレン (質量部)	0 . 3	0 . 3
		ジメチルシリコーン	—	—
マーキング 特性	サンプル板の色		乳白色	乳白色
	サンプル板のヘーズ (%)		6 0	6 0
	マーキングの色		白色	白色
	マーキングの目立ち易さ		○	○
	識別可能なマーキングができるレー ザー最小出力 (W) [蛍光灯]		1 . 2	1 . 0
	識別可能なマーキングができるレー ザー最小出力 (W) [グレー紙]		2 . 6	2 . 2
他物性	難燃性 [UL 9 4 / 1 . 5 mm]		V - 0	V - 0
	流れ値 [2 8 0 °C / 1 5 6 8 N]		1 7	2 2

第 II-1 表 (3)

比較例			比較例 1	比較例 2
組成 質量%	(A)	芳香族ポリカーボネート 共重合体	—	—
		同上の末端変性物	—	—
	(B)	芳香族ポリカーボネート樹脂	1 0 0	—
		同上の末端変性物	—	1 0 0
	(C)	ポリテトラフルオロエチレン (質量部)	—	—
		ジメチルシリコーン	—	—
マーキング 特性	サンプル板の色		無色透明	無色透明
	サンプル板のヘーズ (%)		2	2
	マーキングの色		無色	無色
	マーキングの目立ち易さ		×	×
	識別可能なマーキングができるレーザ ー最小出力 (W) [蛍光灯]		1. 8 <	1. 8 <
	識別可能なマーキングができるレーザ ー最小出力 (W) [グレー紙]		3. 6 <	3. 6 <
他物性	難燃性 [UL 94 / 1. 5 mm]		V - 2	V - 2
	流れ値 [280 °C / 1568 N]		1 0	2 0

第 II-1 表 (4)

比較例			比較例 3	比較例 4
組成 質量%	(A)	芳香族ポリカーボネート 共重合体	—	—
		同上の末端変性物	—	—
	(B)	芳香族ポリカーボネート樹脂	1 0 0	9 6
		同上の末端変性物	—	—
	(C)	ポリテトラフルオロエチレン (質量部)	0 . 3	—
		ジメチルシリコーン	—	4
マーキング 特性	サンプル板の色		乳白色	白色
	サンプル板のヘーズ (%)		6 0	4 0
	マーキングの色		無色	無色
	マーキングの目立ち易さ		×	×
	識別可能なマーキングができるレー ザー最小出力 (W) [蛍光灯]		1 . 8 <	1 . 8 <
	識別可能なマーキングができるレー ザー最小出力 (W) [グレー紙]		3 . 6 <	3 . 6 <
他物性	難燃性 [UL 94 / 1 . 5 mm]		V-2 NG	V - 2
	流れ値 [2 8 0 °C / 1 5 6 8 N]		1 0	1 3

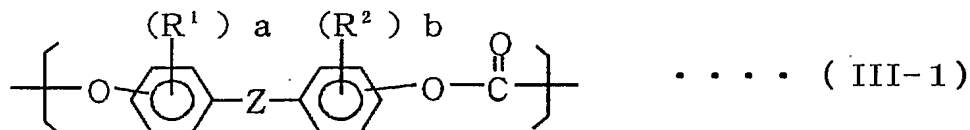
II. 第三発明

この項においては、第三発明を単に「本発明」と呼ぶことがある。

本発明は、(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂 90～99.95 質量% に対し、(B) 反応基含有シリコーン化合物および/または (C) 有機金属塩を、(B) 成分と (C) 成分の合計で 0.05～10 質量% 配合してなるレーザーマーキング用樹脂組成物である。このレーザーマーキング用樹脂組成物を構成する (A) 成分の芳香族ポリカーボネート樹脂、(B) 成分の反応基含有シリコーン化合物および (C) 成分の有機金属塩について、以下に説明する。

(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂

本発明において (A) 成分として用いる芳香族ポリカーボネート樹脂は、下記一般式 (III-1)



[式中、 R^1 および R^2 は、各々独立に炭素数 1～6 のアルキル基またはフェニル基を示し、Z は単結合、炭素数 1～20 のアルキレン基、炭素数 2～20 のアルキリデン基、炭素数 5～20 のシクロアルキレン基、炭素数 5～20 のシクロアルキリデン基、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{CO}-$ 結合を示す。また、a および b は、いずれも 0～4 の整数である。] で表される構造単位を有する芳香族ポリカーボネート樹脂が好適に用いられる。

この一般式 (III-1) において、 R^1 または R^2 が表わす炭素数 1～6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基などが挙げられる。また、一般式 (III-1) において Z が表わす炭素数 1～20 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などが挙げられ、炭素数 2～20 のアルキリデン基としては、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、ペンチリデン基などが挙げられる。さらに、炭素数 5～20 のシクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基やシクロヘキシレン基などが挙げられ、炭素数 5～20 のシクロアルキリデン基としては、シクロペンチリデン基やシクロヘキシリ

デン基などが挙げられる。

そして、この芳香族ポリカーボネート樹脂を製造する方法については、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中で、二価フェノールと、ホスゲンまたは炭酸エステル化合物などのカーボネート前駆体とを反応させる方法によることができる。また、二価フェノールとジフェニルカーボネートなどのカーボネート前駆体とのエステル交換反応によって製造する方法を採用してもよい。

ここで用いる二価フェノールとしては、第二発明のところで述べたものがあてはまる。これらの中でも、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕が好ましい。これらの二価フェノールは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネート類や、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート類が挙げられる。

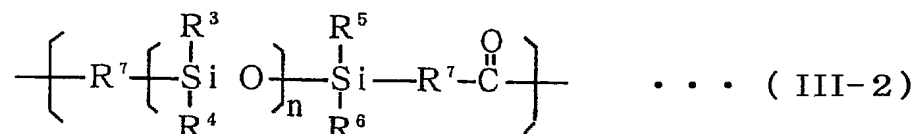
また、この芳香族ポリカーボネート樹脂は、その分子鎖が直鎖構造であってもよいし、分岐構造を有するものであってもよい。分岐構造を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を製造する場合には、分岐剤としては、第二発明のところで述べたものがあてはまる。

そして、末端停止剤についても、第二発明のところで述べたものがあてはまる。これらの中でもハロゲン原子を含有しないフェノール類が環境への影響が少ないことから望ましい。

また、この芳香族ポリカーボネート樹脂として、その末端基として炭素数10～35のアルキル基で置換されたアルキルフェノキシ基を有するものを用いることができる。この場合には、この末端停止剤として、ドコシルフェノールや、テトラコシルフェノール、ヘキサコシルフェノール、オクタコシルフェノール、トリアコンチルフェノール、ドトリアコンチルフェノール、テトラトリアコンチルフェノールなどを使用すればよい。この

ような長鎖アルキルフェノキシ基を末端基として有する芳香族ポリカーボネート樹脂は、その成形加工に際して熔融樹脂の流動性に優れることから、成形品の品質およびその生産性が向上する。

さらに、この芳香族ポリカーボネート樹脂として、その重合体鎖が、前記一般式 (III-1) で表される芳香族ポリカーボネート構造単位と、下記一般式 (III-2)



[式中、 $R^3 \sim R^6$ は、各々独立に炭素数 1～6 のアルキル基またはフェニル基を示し、 R^7 は、脂肪族もしくは芳香族を含む有機残基を示す。また、 n は、1～500 の整数である。] で表されるポリオルガノシロキサン構造単位を有する芳香族ポリカーボネート共重合体を用いることができる。

ここで、この一般式 (III-2) における $R^3 \sim R^6$ が表わすアルキル基は、前記一般式 (III-1) における R^1 および R^2 と同様なアルキル基が挙げられ、 R^7 が表わす有機残基としては、*o*-アリルフェノール残基、*p*-ヒドロキシスチレン残基またはオイゲノール残基が挙げられる。そして、 n の値は、5～100であるものがより好ましい。

このポリオルガノシロキサン構造単位を有する芳香族ポリカーボネート共重合体は、例えば、その芳香族ポリカーボネート部を構成するための芳香族ポリカーボネートオリゴマーと、ポリオルガノシロキサン部を構成するための分子末端に *o*-アリルフェノール基、*p*-ヒドロキシスチレン基、オイゲノール残基などの反応基を有するポリオルガノシロキサンとを、塩化メチレンやクロロベンゼン、クロロホルムなどの溶媒に溶解させ、二価フェノールの苛性アルカリ水溶液を加え、触媒として、トリエチルアミン

などの第三級アミンや、トリメチルベンジルアンモニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩を用い、さらに、末端停止剤としてフェノール類の存在下に、界面重縮合反応することにより製造することができる。

また、この芳香族ポリカーボネート共重合体におけるポリオルガノシロキサン構造単位の含有割合は、0.1～10質量%であるものが好適に用いられる。それは、このポリオルガノシロキサン構造単位の含有割合が0.1質量%未満のものではレーザー光線によるマーキング特性が不十分であり、また、ポリオルガノシロキサン構造単位の含有割合が10質量%を超えるものでは、その耐熱性や難燃性の低下を招くようになるからである。そして、このポリオルガノシロキサン構造には、例えばポリジメチルシロキサン構造や、ポリメチルフェニルシロキサン構造、ポリジフェニルシロキサン構造などからなるものがあるが、これらの中でも、ポリジメチルシロキサン構造を有するものが好適に用いられる。さらに、この芳香族ポリカーボネート共重合体に含有されるポリオルガノシロキサン構造単位の割合は、0.3～3質量%であるものがより好ましい。

そして、本発明において（A）成分として用いる芳香族ポリカーボネート樹脂は、その粘度平均分子量が10,000～40,000、好ましくは12,000～30,000であるものが用いられる。それは、この芳香族ポリカーボネート共重合体の粘度平均分子量が10,000未満であると、その成形品の機械的特性や耐熱性が不十分になることがあり、また、この粘度平均分子量が40,000を超えるものでは、熔融流動性の低下による成形不良を招くおそれがあるからである。

（B）反応性シリコン化合物

本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物の（B）成分としては、反応基を有するシリコン化合物を使用する。この（B）成分に反応基を有するシリコン化合物を用いるのは、反応基を持たないシリコン化合物では、得られる樹脂組成物のレーザーマーキング特性が発現しないからであ

る。そして、この反応基を有するシリコン化合物としては、メトキシ基やエトキシ基などのアルコキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基およびビニル基の群から選択される1種または2種以上の反応基を有するシリコン化合物が特に好適に用いられる。

また、このシリコン化合物としては、その屈折率が1.45～1.55の範囲にあるものが好ましく、このような屈折率を持ち、かつ反応基を有するシリコン化合物を(C)成分として使用すると、その難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の透明性が良好になり、殊に高い透明性の要求される成形品の素材として有用性の高い難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を得ることができる。

そして、この(C)成分として用いるシリコン化合物は、その分子の主鎖における珪素原子にフェニル基が結合した形態を有するものが、この(C)成分を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物において、ポリカーボネート樹脂の有する優れた特性を十分に維持することができることから、より好ましい化合物である。具体的な化合物としては、ポリメチルフェニルシロキサン構造やポリジフェニルシロキサン構造からなる主鎖を有し、その分子末端またはその側鎖に、アルコキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基およびビニル基から選択される1種または2種以上の反応基を有するシリコン化合物である。

また、このシリコン化合物としては、その数平均分子量が200以上、好ましくは500～5,000,000の範囲のものである。そして、その形態としては、オイル状、ワニス状、ガム状、粉末状、ペレット状など任意のものをを用いることができる。

(C) 有機金属塩

本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物における(C)成分の有機金属塩としては、有機アルカリ金属塩、有機アルカリ土類金属塩および酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の群から選択される1種または2種以上の有機

金属塩が好適に用いられる。これらの中で、有機アルカリ金属塩、有機アルカリ土類金属塩としては、少なくとも一つの炭素原子を有する有機酸または有機酸エステルのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が用いられる。そして、この有機酸または有機酸エステルとしては、有機スルホン酸、有機カルボン酸などが挙げられる。また、アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムなどが挙げられ、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられる。これらの中でも、ナトリウムやカリウム、セシウムの有機酸塩が特に好ましい。これら有機酸塩は、フッ素、塩素、臭素のようなハロゲン原子が置換されたものであってもよい。

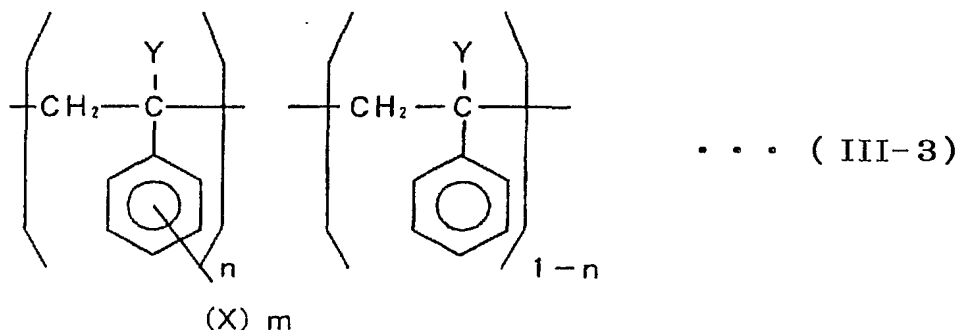
そして、有機スルホン酸塩としては、特にパーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が好適に用いられ、例えば、パーフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロエタンスルホン酸、パーフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロメチルブタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸などのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が挙げられる。これらの中でも、特にそれらのカリウム塩が好ましい。そして、このほかの有機スルホン酸塩としては、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸や、2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、ナフタレントリスルホン酸などの有機スルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩などが好適なものとして挙げられる。

また、有機カルボン酸塩としては、例えば、パーフルオロギ酸、パーフルオロメタンカルボン酸、パーフルオロエタンカルボン酸、パーフルオロプロパンカルボン酸、パーフルオロブタンカルボン酸、パーフルオロメチルブタンカルボン酸、パーフルオロヘキサンカルボン酸、パーフルオロヘ

ブタンカルボン酸、パーフルオロオクタンカルボン酸などのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が好適なものとして挙げられる。

そして、酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂としては、芳香族ビニル系樹脂の重合体鎖における芳香環の水素原子の一部を酸塩基で置換した構造を有する芳香族ビニル系樹脂が好適に用いられる。この芳香族ビニル系樹脂としては、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、アクリロニトリルーブタジエーンースチレン共重合樹脂などの重合体鎖中に少なくともスチレンに由来する構造単位を有する芳香族ビニル系樹脂を用いることができる。これらの中でも、特にポリスチレン樹脂が好ましい。また、酸塩基としては、例えば、スルホン酸塩基、ホウ酸塩基、リン酸塩基などのアルカリ金属塩、アルカリ土類塩が挙げられる。これら酸塩基の置換比率については、特に制約はなく、例えば、10～100%の範囲内で適宜選択することができる。

この酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂として好適な酸塩基含有ポリスチレン樹脂については、下記一般式（III-3）



〔式（III-3）中、Xは酸塩基を示し、Yは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示す。また、mは1～5の整数を示し、nは酸塩基で置換されたスチレンに由来する構造単位のモル分率を表し、 $0 < n \leq 1$ である。〕で表される酸塩基含有ポリスチレン樹脂が好適に用いられる。

この一般式（III-3）において、Xが表わす酸塩基としては、スルホン酸塩基、ホウ酸塩基、リン酸塩基が好ましく、これら酸のナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩、マグネシウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属塩が好適なものとして挙げられる。また、一般式（III-3）におけるYとしては、水素原子が好ましいが、炭化水素基としてはメチル基が特に好ましい。

この酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の製造法については、スルホン基などを有する芳香族ビニル系単量体またはこれらと共重合可能な他の単量体とを重合または共重合した後、塩基性物質で中和する方法によることができる。また、芳香族ビニル系重合体または芳香族ビニル系共重合体をスルホン化し、塩基性物質で中和する方法によることもできる。この芳香族ビニル系重合体をスルホン化した後に中和する方法による場合には、例えば、ポリスチレン樹脂の1，2-ジクロロエタン溶液に無水硫酸を加えて反応させることによりポリスチレンスルホン酸を製造し、ついで、これを水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムなどの塩基性物質で中和し、さらに精製して副生した硫酸ナトリウムを充分に除去することにより酸塩基含有ポリスチレン系樹脂を得ることができる。この場合、ポリスチレン樹脂としては、その重量平均分子量が1，000～300，000であるものを用いてスルホン化したものが好ましい。

つぎに、本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物における各成分の配合比率については、（A）成分の芳香族ポリカーボネート樹脂90～99.95質量%に対し、（B）成分の反応基含有シリコン化合物および／または（C）成分の有機金属塩を、（B）成分と（C）成分の合計で0.05～10質量%となるように配合する。すなわち、これら（B）成分と（C）成分については、（A）成分の芳香族ポリカーボネート樹脂に対して、（B）成分の反応基含有シリコン化合物のみを配合してもよいし、また、（C）成分の有機金属塩のみを配合してもよい。さらに、（A）成分の芳

香族ポリカーボネート樹脂に対して、(B)成分と(C)成分を共に配合してもよい。このような配合割合とするのは、(A)成分に対して、(B)成分と(C)成分の合計の配合割合が0.05質量%未満であると、レーザーマーキング特性の発現が不十分となり、また、この(B)成分と(C)成分の合計の配合割合が10質量%を超えると、得られる樹脂組成物の耐衝撃性などの機械的強度が低下するほか、成形品の外観不良を招くことがあるからである。そして、これら(B)成分と(C)成分の合計の配合割合として、より好ましいのは、0.1～5質量%であり、(C)成分として有機アルカリ金属塩や有機アルカリ土類金属塩を単独で用いる場合には0.05～2質量%とするのがさらに好ましい。

そして、本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物の基本的な組成は、上記のとおりであるが、このレーザーマーキング特性の他に、難燃性が要求される場合には、さらに(D)成分として、下記のポリテトラフルオロエチレンを配合したレーザーマーキング用樹脂組成物が好適に用いられる。

(D) ポリテトラフルオロエチレン

本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物における(D)成分のポリテトラフルオロエチレンとしては、その平均分子量が500,000以上、好ましくは500,000～10,000,000、より好ましくは1,000,000～10,000,000のものである。さらに、この(D)成分としては、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンが、溶融滴下防止効果に優れ、高い難燃性を付与することができることから好ましい。このフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、例えば、テトラフルオロエチレンを、水性溶媒中、ナトリウム、カリウムあるいはアンモニウムパーオキシジスルフィドなどの存在下に、圧力7～700kPa、温度0～200℃、好ましくは20～100℃において重合させて得られたものが好適に用いられる。また、市販品としては、三井・デュポンフロケミカル社製のテフロン6-Jや、ダイキン工業社

製のポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンMPAおよびポリフロンFA-100、モンテフルオス社製のアルゴフロンF5などがあり、これらを(D)成分として用いることができる。

そして、この(D)成分のポリテトラフルオロエチレンの配合割合は、上記の(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計100質量部に対して、0.01~2質量部、好ましくは0.01~1質量部である。このような配合割合とするのは、この(D)成分の配合割合が0.01質量部未満であると、得られる樹脂組成物の溶融滴下防止効果が不十分となり、また、この配合割合が2質量部を超えると得られる樹脂組成物の耐衝撃性が低下するからである。

さらに、本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、可塑剤、安定剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤などを添加して使用することができる。これら添加剤としては、一般に用いられている芳香族ポリカーボネート樹脂用の添加剤を通常の添加割合において使用すればよい。

このレーザーマーキング用樹脂組成物を製造する方法としては、第一発明のところで述べた方法を採用することができる。また、このレーザーマーキング用の樹脂や樹脂組成物を用いて各種成形品を成形するにあたっては、公知の芳香族ポリカーボネート樹脂の射出成形法、押出成形法、ブロー成形法などと同様に成形することができる。

このようにして得られた成形品にマーキングする際に使用するレーザーマーキング装置としては、第一発明のところで述べた装置を採用することができる。

本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物は、カーボンブラックなどの色材を使用しないことから、透明材料からなる成形品に白色のマーキング、あるいは白色材料からなる成形品に褐色のマーキングを施すことができる。したがって、このような成形品としては、透明あるいは白色の材料からな

るオフィス・オートメーション機器のハウジングや光ディスクなど各種の電気・電子機器部品や機械部品、自動車部品などに好適に用いられる。

そして、本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物を成形してなる成形品は、色材を使用しない透明あるいは白色の材料からなるので、使用済後のリサイクルに際して、不純物の混入が少ない。したがって、再生品の物理的性質や外観が良好であり、リサイクル性に優れたものである。また、この透明あるいは白色の材料には、白色あるいは褐色以外の好みの色材を用いて着色して使用することもできる。

つぎに、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

〔実施例 III-1〕

(1) レーザーマーキング用樹脂組成物および成形品の製造

原料の (A) 成分として、粘度平均分子量が 17,000 であり、かつメルトフローレート (温度 300℃; 荷重 11.77 N) が 19 g/10 分である芳香族ポリカーボネート樹脂 [出光石油化学社製: タフロン A 1900] 98 質量部と、(B) 成分には、反応基としてビニル基とメトキシ基を有するメチルフェニルシリコーン [信越化学工業社製: KR 219] 2 質量部を用いた。

そして、これら (A) 成分および (B) 成分の合計 100 質量部あたり 0.3 質量部の酸化防止剤 [チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製: イルガノックス 1076 (0.2 質量部) およびイルガフオス 168 (0.1 質量部)] を添加した後、押出機 [東芝機械社製: TEM-35] に供給し、260~280℃で熔融混練し、ペレット化した。この樹脂組成物ペレットを、120℃で4時間乾燥した後、射出成形機 [東芝機械社製: 100-EN] に供給して、成形温度 250~280℃、金型温度 80℃の条件下に、厚さ 2 mm、一辺の長さが 15 cm の正方形の板状の試験片に成形した。この試験片は、無色透明で、JIS K 7105 に準拠し

て測定したヘーズは2%であった。

(2) 成形品へのレーザーマーキング

上記(1)で得られた試験片に、炭酸ガスレーザーマーキング装置〔TDK社製：CLM-03〕を用いて、「出光石油化学2001」のマーキングを施した。この場合の炭酸ガスレーザーマーキング装置の操作条件は、レーザー光の波長：10.6 μm 、スキャンスピード：200 mm/sec、出力：1～8 W（ステップ；0.2 W）とした。この結果、白色のマーキングが得られた。

(3) レーザーマーキングの評価

上記(3)で実施したレーザーマーキングについての評価は、(a) 下地に蛍光灯を置いた場合の識別可能なマーキングができる最小のレーザー出力〔w〕、および(b) 下地にグレーの紙を置いた場合の識別可能なマーキングができる最小のレーザー出力〔w〕を測定してマーキングの視認性を評価した。さらに、このマーキングの目立ち易さを、3人の判定者により目視判定し、その平均値から、◎＝ベース色とマーキング文字色のコントラストが非常に良好；○＝ベース色とマーキング文字色のコントラストが良好；△＝ベース色とマーキング文字色のコントラストがやや良好；×＝ベース色とマーキング文字色のコントラストが不良に4段階の評価をした。

(4) 樹脂組成物の物性評価

上記(1)で得られた芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物について、レーザーマーキング特性の他に、その難燃性と耐衝撃性について評価した。

この樹脂組成物の難燃性については、アンダーライターラボラトリー・サブジェクト94に従がい、厚み3 mmの試験片についての垂直燃焼試験を行った。また、耐衝撃性については、JIS K 7110に準拠して、温度23℃において測定した。

また、この樹脂組成物を用いて射出成形したレーザーマーキング用試験

片につき、目視による外観の評価をしたところ良好であった。

上記のレーザーマーキング用樹脂組成物の組成および各種評価の結果を第 III-1 表に示す。なお、第 III-1 表中には、ここで用いた (B) 成分のシリコン化合物を「シリコン化合物 (1)」として表示した。また表中、「実施例 III-1」については、便宜上、「実施例 1」と表わしてある。その他の各実施例及び比較例についても同様である。

〔実施例 III-2〕

(1) レーザーマーキング用樹脂組成物および成形品の製造

原料の (A) 成分として、実施例 III-1 の (1) と同じ芳香族ポリカーボネート樹脂 99 質量部を用い、(B) 成分に、反応基としてメトキシ基を有するジメチルシリコン〔信越化学工業社製：KC-89〕1 質量部を用いた他は、実施例 III-1 の (1) と同様にして、樹脂組成物とその試験片を製造した。

(2) レーザーマーキングとその評価および物性評価

上記 (1) で得られた樹脂組成物の各種試験片を用いて、実施例 III-1 の (2) ～ (4) と同様にして、レーザーマーキングとその評価および樹脂組成物の物性評価を行った。

これら結果を第 III-1 表に示す。なお、第 III-1 表中には、ここで用いた (B) 成分のシリコン化合物を「シリコン化合物 (2)」として表示した。

〔実施例 III-3〕

(1) レーザーマーキング用樹脂組成物および成形品の製造

原料の (A) 成分として、実施例 III-1 の (1) と同じ芳香族ポリカーボネート樹脂 99.9 質量部を用い、(C) 成分の有機金属塩として、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム 0.1 質量部を用いた他は、実施例 III-1 の (1) と同様にして、樹脂組成物とその試験片を製造した。

(2) レーザーマーキングとその評価および物性評価

上記（１）で得られた樹脂組成物の各種試験片を用いて、実施例 III-1 の（２）～（４）と同様にして、レーザーマーキングとその評価および樹脂組成物の物性評価を行った。

これら結果を第 III-1 表に示す。なお、第 III-1 表中には、ここで用いた（Ｃ）成分の有機金属塩を「有機金属塩（１）」として表示した。

〔実施例 III-4〕

（１）レーザーマーキング用樹脂組成物および成形品の製造

原料の（Ａ）成分として、実施例 III-1 の（１）と同じ芳香族ポリカーボネート樹脂 98.5 質量部を用い、（Ｂ）成分として実施例 III-1 の（１）と同じ反応基含有シリコン化合物 0.5 質量部を用い、さらに、（Ｃ）成分として、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム 1 質量部を用いた他は、実施例 III-1 の（１）と同様にして、樹脂組成物とその試験片を製造した。

（２）レーザーマーキングとその評価および物性評価

上記（１）で得られた樹脂組成物の各種試験片を用いて、実施例 III-1 の（２）～（４）と同様にして、レーザーマーキングとその評価および樹脂組成物の物性評価を行った。

これら結果を第 III-1 表に示す。なお、第 III-1 表中には、ここで用いた（Ｃ）成分の有機金属塩を「有機金属塩（２）」として表示した。

〔実施例 III-5〕

（１）レーザーマーキング用樹脂組成物および成形品の製造

原料の（Ａ）成分として、実施例 III-1 の（１）と同じ芳香族ポリカーボネート樹脂 98.8 質量部を用い、（Ｂ）成分として実施例 III-2 の（１）と同じ反応基含有シリコン化合物 1 質量部を用い、（Ｃ）成分として、ジフェニルスルホンスルホン酸カリウム 0.2 質量部を用いると共に、（Ｄ）成分としてポリテトラフルオロエチレン〔旭硝子社製：CD076〕を、（Ａ）～（Ｃ）成分合計 100 質量部あたり、0.3 質量部用

いた他は、実施例 III-1 の (1) と同様にして、樹脂組成物とその試験片を製造した。

(2) レーザーマーキングとその評価および物性評価

上記 (1) で得られた樹脂組成物の各種試験片を用いて、実施例 III-1 の (2) ~ (4) と同様にして、レーザーマーキングとその評価および樹脂組成物の物性評価を行った。

これら結果を第 III-1 表に示す。なお、第 III-1 表中には、ここで用いた (C) 成分の有機金属塩を「有機金属塩 (3)」として表示した。

〔比較例 III-1〕

成形材料として、実施例 III-1 の (1) で用いた芳香族ポリカーボネート樹脂を用いた他は、実施例 III-1 と同様にして、試験片を成形し、レーザーマーキングを試みた。

その結果、試験片の外観は良好であったが、マーキングは得られなかった。結果を第 III-1 表に示す。

〔比較例 III-2〕

原料の (A) 成分として、実施例 III-1 の (1) と同じ芳香族ポリカーボネート樹脂 99 質量部を用い、(B) 成分との比較のためにこれに代えて、シリコン化合物として、反応基を持たないジメチルシリコーン〔東レダウシリコーン社製：SH200〕1 質量部を用いた他は、実施例 III-1 と同様にして、試験片を成形し、レーザーマーキングを試みた。

その結果、試験片の外観は良好であったが、マーキングは得られなかった。結果を第 III-1 表に示す。なお、第 III-1 表中には、ここで用いたシリコン化合物を「シリコン化合物〔比較〕」として表示した。

〔比較例 III-3〕

原料の (A) 成分として、実施例 III-1 の (1) と同じ芳香族ポリカーボネート樹脂 99.9 質量部を用い、(C) 成分との比較のためにこれに代えて、無機金属塩である硫酸カリウム 0.1 質量部を用いた他は、実

施例 III-1 と同様にして、試験片を成形し、レーザーマーキングを試みた。

その結果、この試験片にはその表面にブツが発生し、外観に問題があった。また、マーキングは得られなかった。結果を第 III-1 表に示す。なお、第 III-1 表中には、ここで用いた無機金属塩を「無機金属塩〔比較〕」として表示した。

〔比較例 III-4〕

原料の (A) 成分として、実施例 III-1 の (1) と同じ芳香族ポリカーボネート樹脂 88 質量部を用い、(B) 成分として、実施例 III-1 の (1) と同じシリコン化合物 12 質量部を用いた他は、実施例 III-1 と同様にして、試験片を成形し、レーザーマーキングを試みた。

その結果、この試験片にはフローマークが現れ、外観に問題があった。また、マーキングは得られなかった。結果を第 III-1 表に示す。

〔比較例 III-5〕

原料の (A) 成分として、実施例 III-1 の (1) と同じ芳香族ポリカーボネート樹脂 88 質量部を用い、(C) 成分として、実施例 III-4 の (1) と同じポリスチレンスルホン酸ナトリウム 12 質量部を用いた他は、実施例 III-1 と同様にして、試験片を成形し、レーザーマーキングを試みた。

その結果、この試験片にはその表面にブツが発生し、外観に問題があった。また、マーキングは得られなかった。結果を第 III-1 表に示す。

第 III-1 表 (1)

実施例			実施例 1	実施例 2	実施例 3
組成 質量%	(A)	芳香族ポリカーボネート 樹脂	98	99	99.9
	(B)	シリコン化合物 (1)	2	—	—
		シリコン化合物 (2)	—	1	—
	(C)	有機金属塩 (1)	—	—	0.1
		有機金属塩 (2)	—	—	—
		有機金属塩 (3)	—	—	—
	(D)	ポリテトラフルオロ エチレン (質量部)	—	—	—
マーキング 特性	サンプル板の色		無色透明	白色	無色透明
	サンプル板のヘーズ (%)		2	90	2
	マーキングの色		白色	白色	白色
	マーキングの目立ち易さ		○	○	○
	識別可能なマーキングができる レーザー最小出力 (W) [蛍光灯]		1.2	1.2	1.2
	識別可能なマーキングができる レーザー最小出力 (W) [グレー紙]		2.4	2.6	2.6
他物性	難燃性 [UL94] (試験片の厚さ)		V-0 (3mm)	V-1 (3mm)	V-0 (3mm)
	耐衝撃性 [IZOD; 23℃]		80	75	85
	成形品の外観		良好	良好	良好

第 III-1 表 (2)

実施例			実施例 4	実施例 5
組成 質量%	(A)	芳香族ポリカーボネート 樹脂	98.5	98.8
	(B)	シリコン化合物 (1)	0.5	—
		シリコン化合物 (2)	—	1
	(C)	有機金属塩 (1)	—	—
		有機金属塩 (2)	1	—
		有機金属塩 (3)	—	0.2
	(D)	ポリテトラフルオロ エチレン (質量部)	—	0.3
マーキング 特性	サンプル板の色		無色透明	白色
	サンプル板のヘーズ (%)		5	90
	マーキングの色		褐色	褐色
	マーキングの目立ち易さ		◎	◎
	識別可能なマーキングができる レーザー最小出力 (W) [蛍光灯]		0.8	1.0
	識別可能なマーキングができる レーザー最小出力 (W) [グレー紙]		2.0	2.2
他物性	難燃性 [UL94] (試験片の厚さ)		V-0 (3mm)	V-0 (1.5mm)
	耐衝撃性 [IZOD; 23℃]		75	75
	成形品の外観		良好	良好

第 III-1 表 (3)

比較例			比較例 1	比較例 2	比較例 3
組成 質量%	(A)	芳香族ポリカーボネート樹脂	1 0 0	9 9	9 9 . 9
	(B)	シリコン化合物 (1)	—	—	—
		シリコン化合物 [比較]	—	1	—
	(C)	有機金属塩 (2)	—	—	—
		無機金属塩 [比較]	—	—	0 . 1
	(D)	ポリテトラフルオロエチレン (質量部)	—	—	—
マーキング特性	サンプル板の色		無色透明	白色	乳白色
	サンプル板のヘーズ (%)		2	9 0	2 5
	マーキングの色		無色	無色	無色
	マーキングの目立ち易さ		×	×	×
	識別可能なマーキングができるレーザー最小出力 (W) [蛍光灯]		1 . 8 <	1 . 8 <	1 . 8 <
	識別可能なマーキングができるレーザー最小出力 (W) [グレー紙]		3 . 6 <	3 . 6 <	3 . 6 <
他物性	難燃性 [UL 94] (試験片の厚さ)		V - 2 (3mm)	V - 2 (3mm)	V - 2 (3mm)
	耐衝撃性 [IZOD ; 23℃]		8 5	1 5	1 5
	成形品の外観		良好	良好	ブツ有り

第 III-1 表 (4)

比較例			比較例 4	比較例 5
組成 質量%	(A)	芳香族ポリカーボネート樹脂	8 8	8 8
	(B)	シリコン化合物 (1)	1 2	—
		シリコン化合物 [比較]	—	—
	(C)	有機金属塩 (2)	—	1 2
		無機金属塩 [比較]	—	—
	(D)	ポリテトラフルオロエチレン (質量部)	—	—
マーキング特性	サンプル板の色		乳白色	乳白色
	サンプル板のヘーズ (%)		3 5	2 0
	マーキングの色		無色	無色
	マーキングの目立ち易さ		×	×
	識別可能なマーキングができる レーザー最小出力 (W) [蛍光灯]		1. 8 <	1. 8 <
	識別可能なマーキングができる レーザー最小出力 (W) [グレー紙]		3. 6 <	3. 6 <
他物性	難燃性 [UL 94] (試験片の厚さ)		V-2 (3mm)	V-2 (3mm)
	耐衝撃性 [IZOD; 23℃]		5	1 2
	成形品の外観		70-マーク	ブツ有り

産業上の利用分野

本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物を用いて成形した成形品は、レーザー光線の照射により鮮明なマーキングを行うことができる。そのため、文字・記号等を表示する電気・電子機器部品や自動車用部品等に好適である。また、色材を用いないので、透明な成形品へのレーザーマーキングが可能であり、使用済の成形品の再生時に不純物の含有量が少ないのでリサイクル性に優れている。

請 求 の 範 囲

1. 非晶性樹脂 (A) 60～99.9質量%及び結晶性樹脂 (B) 0.1～40質量%を配合してなるレーザーマーキング用樹脂組成物。
2. 非晶性樹脂 (A) 80～99.9質量%及び結晶性樹脂 (B) 0.1～20質量%を配合してなる請求項1記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。
3. 樹脂組成物を成形して得られた成形品が透明性又は半透明性である請求項1又は2に記載のレーザーマーキング樹脂組成物。
4. (A)成分が、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体樹脂、無水マレイン酸スチレン共重合体樹脂、ポリメタクリル酸メチルエステル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂及びポリフェニレンエーテル樹脂から選ばれる少なくとも一種である請求項1～3のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。
5. (B)成分が、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びシンジオタクチックポリスチレン樹脂から選ばれる少なくとも一種である請求項1～4のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。
6. (A)成分がポリカーボネート樹脂である請求項1～5のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。
7. 請求項1～6のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物を成形してなる成形品。
8. 成形品が電気・電子機器部品又は自動車用部品である請求項7記載の成形品。
9. ポリオルガノシロキサン構造単位を0.1～10質量%含有する芳香族ポリカーボネート共重合体からなるレーザーマーキング用樹脂。

10. 芳香族ポリカーボネート共重合体が、ポリオルガノシロキサン構造単位を0.1～10質量%含有し、かつ末端基として炭素数10～35のアルキル基で置換されたアルキルフェノキシ基を有する芳香族ポリカーボネート共重合体である、請求項9に記載のレーザーマーキング用樹脂。

11. ポリオルガノシロキサン構造単位が、ポリジメチルシロキサン構造単位である請求項9または10に記載のレーザーマーキング用樹脂。

12. (A) ポリオルガノシロキサン構造単位0.1～50質量%を含有する芳香族ポリカーボネート共重合体0.2～99.9質量%と、(B) 芳香族ポリカーボネート樹脂0.1～99.8質量%を配合し、ポリオルガノシロキサン構造単位の含有割合を0.1～10質量%としてなるレーザーマーキング用樹脂組成物。

13. (A) 成分の芳香族ポリカーボネート共重合体が、ポリオルガノシロキサン構造単位を0.1～50質量%含有し、かつ末端基として炭素数10～35のアルキル基で置換されたアルキルフェノキシ基を有する芳香族ポリカーボネート共重合体である、請求項12に記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

14. (B) 成分の芳香族ポリカーボネート樹脂が、末端基として炭素数10～35のアルキル基で置換されたアルキルフェノキシ基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂である、請求項12または13に記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

15. さらに、(C) 成分としてポリテトラフルオロエチレンを、(A) (B) 両成分の合計100質量部に対して0.01～2質量部配合してなる請求項12～14のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

16. 請求項9～15のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂またはレーザーマーキング用樹脂組成物を成形してなる成形品。

17. 成形品が、電気・電子機器部品、機械部品または自動車部品であ

る請求項 16 に記載の成形品。

18. (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂 90～99.95 質量%に対し、(B) 反応基含有シリコン化合物および／または (C) 有機金属塩を、(B) 成分と (C) 成分の合計で 0.05～10 質量%配合してなるレーザーマーキング用樹脂組成物。

19. (B) 成分の反応基含有シリコン化合物が、反応基を有し、かつフェニル基を有するシリコン化合物である、請求項 18 に記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

20. (B) 成分の反応基含有シリコン化合物が、アルコキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基およびビニル基の群から選択される 1 種または 2 種以上の反応基を有するシリコン化合物である、請求項 18 または 19 に記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

21. (C) 成分の有機金属塩が、有機アルカリ金属塩、有機アルカリ土類金属塩および酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の群から選択される 1 種または 2 種以上の有機金属塩である、請求項 18～20 のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

22. さらに、(D) ポリテトラフルオロエチレンを、(A) 成分、(B) 成分および (C) 成分の合計 100 質量部に対して 0.05～2 質量部添加してなる、請求項 18～21 のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

23. 請求項 18～22 のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物を成形してなる成形品。

24. 成形品が、電気・電子機器部品、機械部品または自動車部品である請求項 23 に記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L101/00, C08L69/00, C08G64/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L1/00-101/16, C08G64/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5840791 A (Bayer AG), 24 November, 1998 (24.11.98), Claims; column 4, line 15 to column 5, line 20; examples & JP 10-67862 A Claims; Par. Nos. [0031] to [0046]; examples & EP 808866 A2	1-17 18-24
X	EP 604080 A1 (General Electric Co.), 29 June, 1994 (29.06.94), Claims; page 7, lines 9 to 10; examples & JP 06-279665 A Claims; examples & US 5441997 A	1-8
X	WO 94/19408 A1 (Dow Chem Co.), 01 September, 1994 (01.09.94), Claims; examples & JP 08-507099 A Claims; examples & US 5300350 A & EP 684972 A1	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2002 (12.04.02)

Date of mailing of the international search report
23 April, 2002 (23.04.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00139

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-1596 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 06 January, 1999 (06.01.99), Claims; examples & EP 827980 A2 & US 5981647 A	1-5, 7, 8
X	JP 9-20856 A (Teijin Ltd.), 21 January, 1997 (21.01.97), Claims; examples (Family: none)	1, 2, 5, 7, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00, C08L69/00, C08G64/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08G64/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 5840791 A (BAYER AG) 1998. 11. 24, 特許請求の範囲、第4欄15行-第5欄20行、実施例 & JP 10-67862 A, 特許請求の範囲、第【003 1】-【0046】段落、実施例 & EP 808866 A2	1-17 18-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.04.02

国際調査報告の発送日

23.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

印

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 604080 A1 (GENERAL ELECTRIC CO) 1994. 06. 29, 特許請求の範囲、第7頁第9-10行、実施例 & JP 06-279665 A, 特許請求の範囲、実施例 & US 5441997 A	1-8
X	WO 94/19408 A1 (DOW CHEM CO) 199 4. 09. 01, 特許請求の範囲、実施例 & JP 08-507099 A, 特許請求の範囲、実施例 & US 5300350 A & EP 684972 A1	1-8
X	JP 11-1596 A (ダイセル化学工業株式会社) 199 9. 01. 06, 特許請求の範囲、実施例 & EP 827980 A2 & US 5981647 A	1-5, 7, 8
X	JP 9-20856 A (帝人株式会社) 1997. 01. 2 1, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 7, 8